

ZINC OXIDE ELECTRODEPOSITION METHOD AND SYSTEM

Patent number: JP2001152390
Publication date: 2001-06-05
Inventor: ARAO KOZO; TOYAMA JO; SONODA YUICHI;
MIYAMOTO YUSUKE
Applicant: CANON KK
Classification:
- international: **C23C14/08; C25D9/08; H01L31/04; C23C14/08;
C25D9/00; H01L31/04; (IPC1-7): C25D9/08; H01L31/04**
- european:
Application number: JP19990339029 19991130
Priority number(s): JP19990339029 19991130

Report a data error here

Abstract of JP2001152390

PROBLEM TO BE SOLVED: To stably produce a zinc oxide thin film having a low resistance without incorporating secondary additives into an aqueous solution causing electrochemical deposition.

SOLUTION: In an electrodeposition method in which zinc oxide is electrochemically deposited on a substrate from an aqueous solution, and this deposition film is washed by water and dried, at the time of the drying, at least 30% of moisture adsorbed on zinc oxide is removed.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-152390

(P2001-152390A)

(43) 公開日 平成13年6月5日(2001.6.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-リ-ト*(参考)
C 2 5 D 9/08		C 2 5 D 9/08	4 K 0 2 9
C 2 3 C 14/08		C 2 3 C 14/08	C 5 F 0 5 1
H 0 1 L 31/04		H 0 1 L 31/04	E

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願平11-339029

(22) 出願日 平成11年11月30日(1999.11.30)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 荒尾 浩三

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 遠山 上

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 100096828

弁理士 渡辺 敬介 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化亜鉛電析方法および装置

(57) 【要約】

【課題】 電気化学的析出をせしめる水溶液に二次的な添加物を入れることなく、安定的に低抵抗な酸化亜鉛薄膜を提供できるようにする。

【解決手段】 水溶液から酸化亜鉛を基板上に電気化学的に析出し、この析出膜を水洗し乾燥せしめる電析方法において、乾燥するに際して、酸化亜鉛に吸着する水分の少なくとも30%を離脱せしめることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶液から酸化亜鉛を基板上に電気化学的に析出し、該析出膜を水洗し乾燥せしめる電析方法において、乾燥するに際して、酸化亜鉛に吸着する水分の少なくとも30%を離脱せしめることを特徴とする酸化亜鉛電析方法。

【請求項2】 酸化亜鉛に吸着する水分の少なくとも30%を離脱せしめるのが、温風によることを特徴とする請求項1に記載の酸化亜鉛電析方法。

【請求項3】 温風の温度が200℃以上であることを特徴とする請求項2に記載の酸化亜鉛電析方法。

【請求項4】 基板がロール状の金属であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の酸化亜鉛電析方法。

【請求項5】 基板の搬送速度が1000mm/min以上であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の酸化亜鉛電析方法。

【請求項6】 水溶液に硝酸亜鉛が含まれ、その濃度が0.05M/l以上であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の酸化亜鉛電析方法。

【請求項7】 基板には電析による析出に先立ってスパッタによる酸化亜鉛の薄膜が形成されていることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の酸化亜鉛電析方法。

【請求項8】 スパッタによる酸化亜鉛薄膜の膜厚が2000Å以下であることを特徴とする請求項7に記載の酸化亜鉛電析方法。

【請求項9】 水溶液から酸化亜鉛を基板上に電気化学的に析出し、該析出膜を水洗し乾燥せしめる電析装置において、乾燥部に、酸化亜鉛に吸着する水分の少なくとも30%を離脱せしめる手段を有することを特徴とする酸化亜鉛電析装置。

【請求項10】 酸化亜鉛に吸着する水分の少なくとも30%を離脱せしめる手段が、温風発生循環器によることを特徴とする請求項9に記載の酸化亜鉛電析装置。

【請求項11】 温風発生循環器によって発生される温風の温度が200℃以上であることを特徴とする請求項10に記載の酸化亜鉛電析装置。

【請求項12】 用いる基板がロール状の金属であることを特徴とする請求項9乃至11のいずれかに記載の酸化亜鉛電析装置。

【請求項13】 基板の搬送速度が1000mm/min以上であることを特徴とする請求項9乃至12のいずれかに記載の酸化亜鉛電析装置。

【請求項14】 水溶液に硝酸亜鉛が含まれ、その濃度が0.05M/l以上であることを特徴とする請求項9乃至13のいずれかに記載の酸化亜鉛電析装置。

【請求項15】 基板には電析による析出に先立ってスパッタによる酸化亜鉛の薄膜が形成されていることを特徴とする請求項9乃至14のいずれかに記載の酸化亜鉛

電析装置。

【請求項16】 スパッタによる酸化亜鉛薄膜の膜厚が2000Å以下であることを特徴とする請求項15に記載の酸化亜鉛電析装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、基板上に水溶液から電気化学的に酸化亜鉛を堆積せしめる方法の改良に係り、更に詳しくは、電導度の改善された酸化亜鉛薄膜を形成する方法および装置に係る。本発明による酸化亜鉛薄膜は、例えば太陽電池の反射層に効果的に用いる事が出来る。以下、水溶液から電気化学的に堆積する方式を電析と記す事もあるが、電気めっきと同じ意味である。

【0002】

【従来の技術】特開平9-92864号公報において、水溶液から長尺基板上に酸化亜鉛薄膜を析出堆積し太陽電池に適用する例が報告されている。ここでは、硝酸亜鉛および硝酸を含む酸性溶液から透明導電膜（酸化亜鉛膜）を電流を流す事で析出できる技術が開示されている。

【0003】また、特開平10-140373号公報においては、炭水化物を水溶液に添加する事により、均一性に優れた酸化亜鉛膜を電気化学的に形成する技術が開示されている。

【0004】また、本出願人は、特開平10-377005号「酸化亜鉛層付基板、酸化亜鉛層の形成方法、光起電力素子及びその製造方法」において、ロール基板上に、スパッタで形成した金属アルミニウム層、その表面を酸素プラズマ処理した酸化アルミニウム層、更にスパッタで酸化亜鉛層を形成したものの上に、電析法にて酸化亜鉛層を形成する方法を提案している。

【0005】酸化亜鉛を水溶液から電気的に析出する方式は、これら公報で謳われているように、スパッタ法などの真空プロセスに比べて、極めて手軽安価に膜を形成できるから、その工業的魅力は大きい。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、本発明者が水溶液からの電気化学的析出方式を検討したところ、形成される酸化亜鉛膜の電気抵抗値が一定しない、という不都合が見出された。特に、しばしば理由も分からず2桁以上高い抵抗値を示し、例えば太陽電池に適用することができないほどであった。

【0007】酸化亜鉛は、「物性科学選書：電気伝導性酸化物」（津田雄雄・那須圭一郎・藤森淳・白鳥紀一共著、裳華房、1993改訂第4版）にあるように酸欠型のnタイプ半導体であり、その抵抗値の変動については以前より指摘されている。

【0008】例えば、J. O. Barnes et al., J. Electrochem. Soc., 127 (1980), 1636-1640, "Relatio

りが行われる。エアナイフへの空気の導入は、図8に示すように乾燥系圧搾空気導入口2353、乾燥系圧搾空気圧力スイッチ2354、乾燥系圧搾空気フィルターレギュレーター2355、乾燥系圧搾空気ミストセパレーター2356、乾燥系圧搾空気供給バルブ2357、その後乾燥部入口裏面エアナイフバルブ2358または乾燥部入口表面エアナイフバルブ2359、という経路でなされる。乾燥部2363に供給される空気は特に水滴などを含むと不都合なので、乾燥系圧搾空気ミストセパレーター2356の役割は重要である。

【0105】続いて乾燥折返しローラー2285から巻取装置進入ローラー2286に搬送される過程で、並んだIRランプ2313の輻射熱による乾燥が行われる。IRランプ2313の輻射熱が充分であれば、電析膜を成膜後長尺基板2006をCVD装置などの真空装置に投入しても不都合は生じない。乾燥時は、水切による霧の発生と、IRランプ輻射による水蒸気の発生があって、排気ダクトに繋がる乾燥部排気口2314は不可欠である。

【0106】乾燥系排気ダクト2370に集められた水蒸気は、図9に示すように乾燥系凝縮器2371でそのほとんどが水に戻り乾燥系凝縮器排水ドレイン2373へと捨てられ、一部は乾燥系排気2374へと捨てられていく。水蒸気に有害気体を含む場合には、排気は所定の処理を行うべきである。

【0107】巻取装置2296（図7参照）は、巻取装置進入ローラー2286、巻取装置方向転換ローラー2287、巻取り調整ローラー2288、を順に経て長尺基板2006を長尺基板巻上げボビン2289にコイル状に巻取っていく。堆積した層保護が必要な場合には、インターリーフ繰出しボビン2290からインターリーフを繰出し、長尺基板に巻き込まれていく。長尺基板2006の搬送方向は矢印2292で示され、長尺基板巻上げボビン2289の回転方向は矢印2293で示され、インターリーフ繰出しボビン2290の巻取り方向は矢印2294で示される。図7中、長尺基板巻上げボビン2289へ巻き上げられる長尺基板と、インターリーフ繰出しボビン2290から繰り出されるインターリーフは、それぞれ搬送開始時の位置と搬送終了時の位置で干渉が起きていないことを示している。巻取装置全体は、防塵のため、ヘパフィルターとダウンフローを用いた巻取装置クリーンブース2295で覆われた構造となっている。

【0108】本巻取装置にあっては、巻取装置方向転換ローラー2287が長尺基板の蛇行を修正する機能を付与されている。巻取装置方向転換ローラー2287と巻取り調整ローラー2288との間に設置された蛇行検知器からの信号に基づいて、油圧のサーボで巻取装置方向転換ローラー2287を巻取装置進入ローラー2286側にセットされた軸を中心として振ってやることで、蛇

行の修正が可能となる。巻取装置方向転換ローラー2287の制御は、図7中、近似的に手前側あるいは奥側へのローラーの移動であり、その移動の向きは、蛇行検出器からの長尺基板蛇行検出方向と逆である。サーボのゲインは、長尺基板の搬送速度によるが、一般に大きな物を必要としない。数百メートルの長さの長尺基板を巻き上げても、その端面はサブミリの精度で揃えられる。

【0109】電析浴や温水を室温より高い温度で使うと必然的に水蒸気が発生する。特に80℃を越える温度を用いると、水蒸気の発生はかなりのものとなる。槽の浴面から発生する水蒸気は、槽の浴面上に溜まり、装置の隙間から勢よく吹き出したり、蓋の開閉時に大量の放出を見たり、また装置の隙間から水滴となって流れ落ちたり、装置の操作環境を悪化させる。このため、排気ダクトを介して強制的に吸引排気させるのが好ましい。

【0110】第一電析槽2066の第一電析槽上流排気口2021、第一電析槽中流排気口2022、第一電析槽下流排気口2023、また第二電析槽2116の第二電析槽上流排気口2071、第二電析槽中流排気口2072、第二電析槽下流排気口2073、純水シャワー槽2360の純水シャワー槽排気口2301、第一温水槽2361の第一温水槽排気口2305、第二温水槽2362の第二温水槽排気口2308を介して排気ダクト2020に集められた水蒸気は、図9に示すように絶縁フランジを通り、電析水洗系排気ダクト凝縮器2366でそのほとんどが水に戻り電析水洗系排気ダクト凝縮器排水ドレイン2368へと捨てられ、一部は電析水洗系排気2369へと捨てられていく。水蒸気に有害気体を含む場合には、排気は所定の処理を行うべきである。

【0111】本装置では、排気ダクト2020をステンレスで構成したので、第一電析槽2066の第一電析浴保持槽2065及び第二電析槽2116の第二電析浴保持槽2115を大地アースからフロート電位とするために、電析水洗系排気ダクト基幹絶縁フランジ2365と電析水洗系排気ダクト水洗側絶縁フランジ2364を設け、電気的に切り離れた。

【0112】[基板]本装置で用いられる基板材料は、膜成膜面に電気的な導通がとれ、電析浴に侵されないものなら使用でき、SUS、Al、Cu、Fe、などの金属が用いられる。金属コーティングを施したPETフィルムなども利用可能である。これらの中で、素子化プロセスを後工程で行うには、SUSが長尺基板としては優れている。

【0113】SUSは非磁性SUS、磁性SUSいずれも適用できる。前者の代表はSUS304であり研磨性に優れていて0.1s程度の鏡面とすることも可能である。後者の代表はフェライト系のSUS430であり、磁力を利用した搬送には有効に利用される。

【0114】基板表面は、平滑でも良いし、粗面でもよい。SUSの圧延プロセスにおいて圧延ローラーの種類

を変えたりすることにより表面性が変わる。BAと称するものは鏡面に近く、2Dにあつては凹凸が顕著である。いずれの面においても、SEM（電子顕微鏡）下での観察では、ミクロン単位の粒れなどが目立つことがある。電池基板としては、大きなうねり状の凹凸よりも、ミクロン単位の構造の方が太陽電池の特性には、良い方向にも悪い方向にも大きく反映する。

【0115】さらに、これら基板は別の導電性材料が成膜されていてもよく、電析の目的に応じて選択される。場合によっては、酸化亜鉛のごく薄層を予め他の方法で形成しておくことは、電析法での堆積速度を安定的に向上できて好ましい。その場合、スパッタ法による薄膜などが利用できる。前述したように、1000~2000Å以下の薄膜であると、空気中の酸素や水の吸着によって抵抗値が大きくなってしまふことがある。あるいは高温の電析浴に浸すと水吸着がおこり抵抗が高くなる。

【0116】しかし、本発明者の実験によると、スパッタの薄膜酸化亜鉛上に、水溶液から電気化学的に酸化亜鉛を、例えば1μm以上、堆積すると、その後の乾燥さえ十分であれば、大きな抵抗値は観測されない。これは、水溶液から電気化学的に堆積された酸化亜鉛からトラップサイトに充分なキャリアが補給できたもの、と考えている。したがって、予め形成する酸化亜鉛の薄層は、それ単膜では抵抗が大きくなるような薄膜でも充分である。もちろん、前掲の酸素吸着の影響を防ぐために提案された論文を参照して、B、Al、In、Gaなどの元素を数%以下の量でスパッタのターゲットに混在させて、初めから高抵抗化しない膜を形成しておくこともできる。

【0117】【インターリーフ】堆積された膜を保護するインターリーフとしては、ノーマックスを代表とする不織布や、PETを代表とする樹脂フィルム等が利用できる。PETなどの樹脂フィルムは、更に柔らかいCuやAlの金属を薄くコートしたものを利用することも可能である。勿論樹脂のフィルムはあまり高温だと溶けたり融着を起こしたりするので、予め基板が充分な温度にまで冷えていることを確認する必要がある。不織布や紙などを用いる場合には、予めそれらの水分吸湿量に注意を払うべきである。既に指摘したように、一旦放出した水分は、酸化亜鉛層には再吸着するのに時間がかかる。吸湿したインターリーフで丸めたまま保管すると生産上の不安定性の原因となる。不織布や紙などのインターリーフを用いて、長期間の保管が予想される場合には、予め巻込む前に不織布や紙などのインターリーフを乾燥させておくのがよい。

【0118】【温風乾燥】本発明においては、析出膜を乾燥するに際して、酸化亜鉛に吸着する水分の少なくとも30%を離脱せしめる。これにより、電気化学的析出をせしめる水溶液に二次的な添加物を入れることをせず、安定的な低抵抗酸化亜鉛薄膜を提供できる。

【0119】この析出膜の乾燥には温風を用いるのが好ましく、その理由は、その熱源からの熱を効果的に成膜した酸化亜鉛層に伝達できるからである。実際、本装置の乾燥では、IRランプ2313の全熱量は約10kWあつたが、充分な乾燥に至らなかった。これは、酸化亜鉛の形成されている面の反射率は70%以上、裏のSU/S面でも50%以上ということに起因すると考えられた。反射率を下げるのできる材料を用いることが出来るような場合には、あるいは裏面黒化処理など出来る場合には、輻射乾燥方式でも充分な熱効率が期待できる。

【0120】本発明で用いられる温風乾燥は、基板面に沿って温風が流れるように構成されているものなら適用可能である。SU/Sは熱伝導が金属のなかでも悪いので、温風と接触する面を大きくとるのが好ましく、乾燥部の長さを大きくとるか、温風の吹き出し面を大きくするか、温風吹き出しノズルの数をふやすのがよい。

【0121】乾燥のための温風には埃が含まれていると都合が悪い。通常、本装置は、クリーンルームに設置せずともよいが、直に風を当てるような時には、その風から埃を除去しておくのがよい。そのためには、HEPAフィルターなどを熱風路の一部に設けておくといふ。

【0122】また、温風の温度は200℃以上にするのが好ましく、これにより効果的に乾燥部材、即ちここでは基板の温度を水分離脱可能な温度に上昇せしめることができる。また、長尺物の基板に対しても、確実に全域に渡って低抵抗を確保することができる。

【0123】【搬送速度】基板の搬送速度は、成膜については、必要な電析膜の膜厚と、その成膜速度との兼ね合いから決められる。実際には、第一電析槽2066と第二電析槽2116に合計56個のアノードがあり、それぞれの膜堆積速度の総和で、長尺基板の搬送速度は決められる。

【0124】本装置では、0.5m/min~5m/minの範囲で設計し、実験的に、最低の速度でも最高の速度でも、500m以上の長尺基板に、85℃の昇温状態で、良好なる搬送のもと、酸化亜鉛の堆積が可能であることを実証した。

【0125】搬送速度は、また、乾燥度合いとの兼ね合いから決められる。即ち、搬送速度が速すぎると乾燥不十分となって好ましくないし、かといっていくらでも下げれば良いというものでもない。装置としては、堆積できる搬送速度に見合った乾燥能力を備えているのが好ましいが、コストやスペースの関係でそれが困難な場合には、乾燥能力に合わせた搬送速度を選択すべきである。

【0126】本装置ではIRランプを合計約10kW用いているが、IRランプの使用だけでは1m/min以上の搬送速度では、抵抗値を数Ωcm²以下にする事は殆どできず、設計外の0.2m/minまで落としてやっと抵抗値の低減をみた。

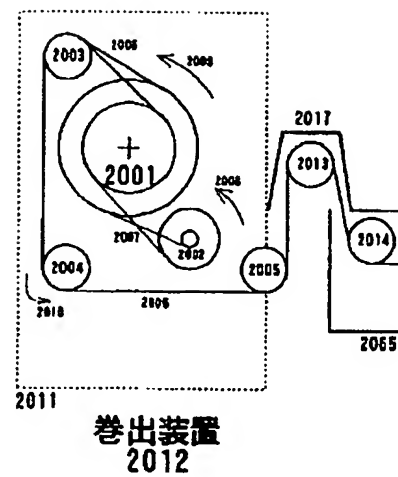
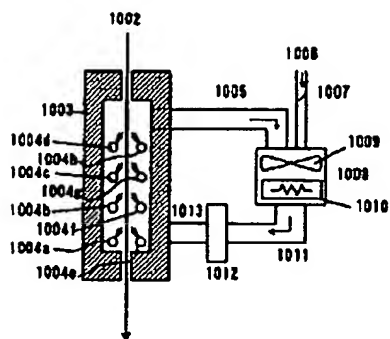
35

2283 第二温水槽折返し進入ローラー
 2284 第二温水槽ローラー
 2285 乾燥折返しローラー
 2286 巻取装置進入ローラー
 2287 巻取装置方向転換ローラー
 2288 巻取り調整ローラー
 2289 長尺基板巻上げボビン
 2290 インターリーフ繰出しボビン
 2292 長尺基板巻取り方向
 2293 長尺基板巻取りボビン回転方向
 2294 インターリーフ繰出しボビン回転方向
 2295 巻取装置クリーンブース
 2296 巻取装置
 2297 第二電析槽出口シャワー
 2298 純水シャワー槽裏面ブラシ
 2299 純水シャワー槽入口表面純水シャワー
 2300 純水シャワー槽入口裏面純水シャワー
 2301 純水シャワー槽排気口
 2302 純水シャワー槽出口裏面純水シャワー
 2303 純水シャワー槽出口表面純水シャワー
 2304 第一温水槽温水保温ヒーター
 2305 第一温水槽排気口
 2306 第一温水槽超音波源
 2307 第二温水槽温水保温ヒーター
 2308 第二温水槽排気口
 2309 第二温水槽出口裏面純水シャワー
 2310 第二温水槽出口表面純水シャワー
 2311 乾燥部入口裏面エアナイフ
 2312 乾燥部入口表面エアナイフ
 2313 IRランプ
 2314 乾燥部排気口
 2315 純水シャワー槽受け槽
 2316 第一温水槽温水保持槽
 2317 第二温水槽温水保持槽
 2318 純水シャワー槽折返し進入ローラーカバー
 2319 第一温水槽折返し進入ローラーカバー
 2320 第二温水槽折返し進入ローラーカバー
 2321 乾燥部カバー
 2322 温水槽間連結管
 2323 純水シャワー槽純水シャワー供給元バルブ
 2324 純水シャワー槽純水シャワー供給ポンプバイパスバルブ
 2325 純水シャワー槽純水シャワー供給ポンプ
 2326 純水シャワー槽純水シャワー供給圧力スイッチ
 2327 純水シャワー槽純水シャワー供給圧力ゲージ

36

2328 純水シャワー槽純水シャワー供給カートリッジ式フィルター
 2329 純水シャワー槽純水シャワー供給流量計
 2330 純水シャワー槽入口表面純水シャワーバルブ
 2331 純水シャワー槽入口裏面純水シャワーバルブ
 2332 純水シャワー槽出口裏面純水シャワーバルブ
 2333 純水シャワー槽出口表面純水シャワーバルブ
 2334 第一温水槽温水保持槽排水バルブ
 2335 第二温水槽温水保持槽排水バルブ
 2336 水洗系排水
 2337 水洗系純水口
 2338 水洗系純水供給元バルブ
 2339 純水加熱槽
 2340~2343 純水加熱槽純水加熱ヒーター
 2344 純水加熱槽純水送出バルブ
 2345 純水加熱槽純水送出ポンプバイパスバルブ
 2346 純水加熱槽純水送出ポンプ
 2347 純水加熱槽圧力スイッチ
 2348 純水加熱槽圧力ゲージ
 2349 純水加熱槽カートリッジ式フィルター
 2350 純水加熱槽流量計
 2351 第二温水槽出口裏面シャワーバルブ
 2352 第二温水槽出口表面シャワーバルブ
 2353 乾燥系圧搾空気導入口
 2354 乾燥系圧搾空気圧力スイッチ
 2355 乾燥系圧搾空気フィルターレギュレーター
 2356 乾燥系圧搾空気ミストセパレータ
 2357 乾燥系圧搾空気供給バルブ
 2358 乾燥部入口裏面エアナイフバルブ
 2359 乾燥部入口表面エアナイフバルブ
 2360 純水シャワー槽
 2361 第一温水槽
 2362 第二温水槽
 2363 乾燥部
 2364 電析水洗系排気ダクト水洗側絶縁フランジ
 2365 電析水洗系排気ダクト基幹絶縁フランジ
 2366 電析水洗系排気ダクト凝縮器
 2367 電析水洗系排気ダクト熱交換グリッド
 2368 電析水洗系排気ダクト凝縮器排水ドレイン
 2369 電析水洗系排気
 2370 乾燥系排気ダクト
 2371 乾燥系凝縮器
 2372 乾燥系熱交換グリッド
 2373 乾燥系凝縮器排水ドレイン
 2374 乾燥系排気

【図3】



【図7】

